

明 細 書

アイオノマー及びその製造方法並びに成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、ゴム弾性、柔軟性、引張破断強度等の機械的物性、耐傷付性、光沢性、耐摩耗性、成形加工性、耐熱性、耐候性に優れ、熱可塑性エラストマーとして好適なアイオノマー及びその製造方法並びに成形品に関する。

背景技術

- [0002] 従来、オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、オレフィン系樹脂とオレフィン系共重合体ゴムとを混合してなるもの、オレフィン系樹脂とオレフィン系共重合体ゴムとを、架橋剤によって部分的に架橋させてなるものなどが知られている。このようなオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐熱性、耐候性、耐寒性および成形加工性に優れ、しかも、比較的安価な材料であることから、特に自動車部品などの分野において、軽量化を主目的とした金属部品の代替材料、部品寿命の向上およびコストダウンを主目的としたRIMウレタン部品の代替材料、加工工程の簡素化、リサイクル性およびコストダウンを主目的とした加硫ゴムの代替材料、或いは部品寿命の向上および地球環境保全を主目的とした軟質ポリ塩化ビニルの代替材料などとして注目されており、当該オレフィン系熱可塑性エラストマーの需要も年々増加している。
- [0003] 然るに、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐表面傷付性(耐傷付性)が低いものであるため、耐傷付性が必要とされる成形品、例えばインナーパネル、コンソールボックス等の表皮材の材料としては、不適なものである、という問題がある。
- [0004] そして、最近においては、耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーとして、エチレン、 α -オレフィン及び官能基を有する不飽和単量体が共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体と、このオレフィン系ランダム共重合体を架橋する金属イオンとよりなるものが提案されている(例えば、特許文献1参照。)。このオレフィン系熱可塑性エラストマーは、例えば上記オレフィン系ランダム共重合体と金属化合物とを動的熱処理することによって得られるものである。このオレフィン系熱可塑性エラストマーは、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性及び

成形加工性を有し、しかも、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーである。

[0005] しかしながら、このように優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーであっても、引張破断強度、耐傷付性及び光沢性については、更に優れたものが要求されていた。

[0006] また、上記特許文献1に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーは上述のように優れた性質を有するものであるが、単量体として使用する「特定の官能基を有する不飽和単量体」からオレフィン系ランダム共重合体を製造するときに、マス킹及び脱マス킹を行う必要があるため、その製造が比較的手間のかかるものであった。

[0007] 特許文献1:特開2003-82023号公報

発明の開示

[0008] 本発明は、上述の従来技術の問題に鑑みなされたものであり、その目的は、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有し、しかも、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に引張破断強度、耐傷付性及び光沢性に優れたアイオノマー及びその製造方法並びにその成形品を提供することにある。

[0009] 更に、本発明の目的は、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有し、しかも、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法であって、重合に使用する単量体から、オレフィン系ランダム共重合体を容易に製造することができるアイオノマーの製造方法、及び、上記アイオノマーの製造方法により得られたアイオノマーを提供することにある。

[0010] 上記課題を解決するため、本発明によって以下のアイオノマー及びその製造方法並びに成形品が提供される。

[0011] [1] 平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の金属化合物粒子と、官能基を有するポリマーとを反応させることによって得られるアイオノマー(本発明のアイオノマーの第1の態様)。

[0012] [2] 前記金属化合物粒子の割合が、前記官能基を有するポリマー100質量部に対して0.01〜10質量部である[1]に記載のアイオノマー。

[0013] [3] 前記金属化合物粒子における金属成分が、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム

ム、ジルコニウム、亜鉛及びアルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属からなる[1]又は[2]に記載のアイオノマー。

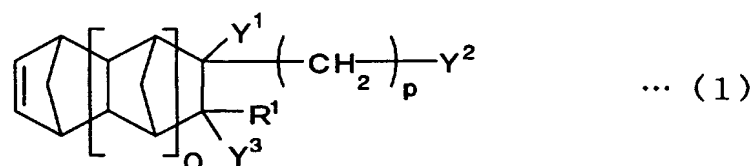
[0014] [4] 前記金属化合物粒子が酸化亜鉛よりなる[1]又は[2]に記載のアイオノマー。

[0015] [5] 前記官能基を有するポリマーが、エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、及び必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体である[1]～[4]のいずれかに記載のアイオノマー。

[0016] [6] 前記官能基を有する不飽和単量体における当該官能基が、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基又はスルホン酸基である[5]に記載のアイオノマー。

[0017] [7] 前記官能基を有する不飽和単量体が、下記一般式(1)で表される官能性環状化合物である[5]に記載のアイオノマー。

[化1]



(一般式(1)において、R¹は、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を示し、Y¹、Y²及びY³は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基又は-COOHを示し、Y¹、Y²及びY³のうち少なくとも1つは-COOHであり、また、Y¹、Y²及びY³のうち2つ以上が-COOHである場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物(-CO-(O)-CO-)であってもよい。oは0～2の整数であり、pは0～5の整数である。)

[0018] [8] 前記オレフィン系ランダム共重合体は、エチレン35～94.99モル%、炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、前記一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%、及び非共役ジエン0～10モル%が共重合されてなる[5]に記載のアイオノマー。

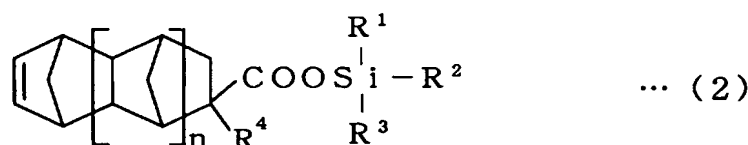
[0019] [9] 平均粒子径が1 μ m以下の金属化合物粒子の存在下に、官能基を有するポリマーを熱処理又は動的熱処理する工程を有するアイオノマーの製造方法(本発明の

アイオノマーの製造方法の第1の態様)。

[0020] [10] [1]～[8]のいずれかに記載のアイオノマーを含有する成形材料が、射出成形法、押出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法、カレンダー成形法、トランスファー成形法、溶剤キャスト成形法及びプレス成形法から選ばれた成形法によって成形されてなる成形品。

[0021] [11] エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、及び下記一般式(2)で表される官能性環状化合物を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物とを、動的熱処理するアイオノマーの製造方法(本発明のアイオノマーの製造方法の第2の態様)。

[化2]



(一般式(2)において、 n は0又は1であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。)

[0022] [12] 前記一般式(2)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 が、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基である[11]に記載のアイオノマーの製造方法。

[0023] [13] 前記一般式(2)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 の全てがエチル基、又は R^1 、 R^2 及び R^3 の中の1つが t -ブチル基で2つがメチル基である[11]又は[12]に記載のアイオノマーの製造方法。

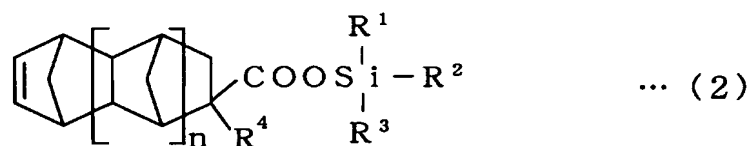
[0024] [14] 前記一般式(2)において、 R^4 がメチル基である[11]～[13]のいずれかに記載のアイオノマーの製造方法。

[0025] [15] 前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン35～94.99モル%、前記炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、及び前記一般式(2)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%を共重合して生成させ、前記オレフィン系ランダム共重合体100質量部と、前記金属化合物0.1～20質量部とを、温度120～350

℃、ずり速度10～2000/secの条件で動的熱処理する[11]～[14]のいずれかに記載のアイオノマーの製造方法。

- [0026] [16] 前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン、前記 α -オレフィン及び前記一般式(2)で表される官能性環状化合物に加えて、更に非共役ジエンを共重合して生成させる[11]～[15]のいずれかに記載のアイオノマーの製造方法。
- [0027] [17] 前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン、前記 α -オレフィン及び前記一般式(2)で表される官能性環状化合物に加えて、更に非共役ジエン10モル%以下を共重合して生成させる[16]に記載のアイオノマーの製造方法。
- [0028] [18] 前記金属化合物が、金属酸化物又は金属水酸化物である[11]～[17]のいずれかに記載のアイオノマーの製造方法。
- [0029] [19] [11]～[18]のいずれかに記載のアイオノマーの製造方法により得られたアイオノマー(本発明のアイオノマーの第2の態様)。
- [0030] [20] エチレン35～94.99モル%、炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、下記一般式(2)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%、及び非共役ジエン0～10モル%を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体100質量部と、金属化合物0.1～20質量部と、熱可塑性樹脂及びゴムから選ばれた高分子化合物300質量部以下及び／又は軟化剤100質量部以下とを、温度120～350℃、ずり速度10～2000/secの条件で動的熱処理するアイオノマー組成物の製造方法。

[化3]



(一般式(2)において、nは0又は1であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。)

- [0031] [21] [20]に記載のアイオノマー組成物の製造方法により得られたアイオノマー組成物。

[0032] 本発明のアイオノマーの第1の態様は、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有し、しかも、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に引張破断強度、耐傷付性及び光沢性に優れたものであり、射出成形法、押出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法、カレンダー成形法、トランスファー成形法、溶剤キャスト成形法及びプレス成形法等による加工が容易で、熱可塑性エラストマーとして優れた性能を有するものであり、良好なゴム弾性、柔軟性及び機械的物性を有し、特に引張破断強度、耐傷付性及び光沢性に優れた成形品を得ることができる。また、本発明の成形品は、通常のオレフィン系加硫ゴム成形品やオレフィン系熱可塑性エラストマー成形品に接合してあるいは多層化して用いることもできる。また、本発明のアイオノマーの製造方法の第1の態様によれば、上記のアイオノマーの第1の態様を有利に製造することができる。

[0033] 本発明のアイオノマーの製造方法の第2の態様によれば、エチレン、炭素数が3〜10の α -オレフィン、及び特定の官能性環状化合物を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物とを、動的熱処理するため、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有しながら、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたアイオノマーを得ることができる。そして更に、上記特定の官能性環状化合物として、上記一般式(2)で示される官能性環状化合物を使用したため、当該官能性環状化合物からオレフィン系ランダム共重合体を容易に製造することができ、製造工程を効率化することができる。また、本発明のアイオノマーの第2の態様は、本発明のアイオノマーの製造方法の第2の態様で得られたアイオノマーであるため、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有しながら、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたものである。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]実施例で得られたオレフィン系ランダム共重合体(F)の赤外吸収スペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、「実施の形態」という。)を具体

的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

[0036] 以下、本発明のアイオノマーの第1の態様、本発明のアイオノマーの製造方法の第1の態様、及び本発明の成形品の実施の形態について説明する。本発明のアイオノマーの第1の態様の実施の形態は、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の金属化合物粒子(以下、「特定の金属化合物粒子」という。)と、官能基を有するポリマーとを反応させることによって得られるものである。官能基を有するポリマーとしては、少なくともエチレン、炭素数が3〜10の α -オレフィン、及び官能基を有する化合物が共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体(以下、「特定の官能基含有共重合体」という。)を用いることが好ましい。

[0037] [特定の官能基含有共重合体]

本実施の形態のアイオノマーを得るための特定の官能基含有共重合体においては、単量体成分としてエチレンが用いられることが好ましい。エチレンの使用割合は、単量体成分全体の35〜94.99モル%であることが好ましく、より好ましくは40〜89.99モル%、特に好ましくは45〜84.99モル%である。エチレンの使用割合が35モル%未満である場合には、後述する官能性環状化合物を共重合することが困難となることがある。一方、エチレンの使用割合が94.99モル%を超える場合には、熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。

[0038] また、特定の官能基含有共重合体においては、単量体成分として炭素数が3〜10の α -オレフィン(以下、「特定の α -オレフィン」という。)が用いられることが好ましい。炭素数が10以下の α -オレフィンを用いることにより、当該 α -オレフィンとそれ以外の単量体との共重合性が良好となる。特定の α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等を挙げることができる。これらの中では、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、プロピレン、1-ブテンが更に好ましい。これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0039] 特定の α -オレフィンの使用割合は、単量体成分全体の5〜50モル%であることが

好ましく、より好ましくは10〜45モル%、特に好ましくは15〜40モル%である。特定の α -オレフィンの使用割合が5モル%未満である場合には、熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。一方、特定の α -オレフィンの使用割合が50モル%を超える場合には、得られるエラストマーは耐久性が低いものとなることがある。

[0040] 更に、特定の官能基含有共重合体においては、単量体成分として、アイオノマーを形成し得る官能基を有する不飽和単量体(以下、「官能基含有不飽和単量体」という。)が用いられることが好ましい。この官能基含有不飽和単量体は、官能基としてカルボキシル基、水酸基、エポキシ基又はスルホン酸基を有するものが好ましい。このような官能基含有不飽和単量体としては、上記一般式(1)で表される官能性環状化合物(以下、「特定の官能性環状化合物」という。)を用いることが好ましい。

[0041] 特定の官能性環状化合物を示す一般式(1)において、 R^1 は、水素原子又は炭素数1〜10の炭化水素基であり、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1〜10の炭化水素基又は $-\text{COOH}$ であり、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 のうち少なくとも1つは $-\text{COOH}$ である。また、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 のうち2つ以上が $-\text{COOH}$ である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物($-\text{CO}-(\text{O})-\text{CO}-$)であってもよい。ここで、炭素数1〜10の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を挙げることができる。また、繰返し数 o は0〜2の整数である。この繰返し数 o が3以上である場合には、当該環状化合物を他の単量体と共重合させることが困難となることがある。また、繰返し数 p は0〜5の整数である。

[0042] このような特定の官能性環状化合物は、シクロペンタジエンと官能基含有不飽和化合物とをディールス・アルダー反応によって縮合させることにより製造することができる。特定の官能性環状化合物の具体例としては、

5, 6-ジメチル-5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、 5, 6-ジエチル-5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、 5, 6-ジメチル-5, 6-ビス(カルボキシメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5, 6-ジエチル-5, 6-ビス(カルボキシメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、
5-エチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、
5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、
5-メチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、
5-エチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、
8, 9-ジメチル-8, 9-ジカルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8, 9-ジエチル-8, 9-ジカルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-メチル-8-カルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-エチル-8-カルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン等を挙げることができる。

[0043] 官能基含有不飽和単量体の使用割合は、単量体成分全体の0. 01〜5モル%であることが好ましく、より好ましくは0. 01〜4モル%である。官能基含有不飽和単量体の使用割合が0. 01モル%未満である場合には、得られるアイオノマーは、架橋密度が低く、機械的強度及び耐熱性が低いものとなりやすい。一方、官能基含有不飽和単量体の使用割合が5モル%を超える場合には、得られるアイオノマーは、架橋密度が高すぎて、硬度が高すぎて脆いものとなったりするため、好ましくない。

[0044] 特定の官能基含有共重合体においては、上記の単量体成分以外に、任意の単量体成分として非共役ジエンを用いることができる。この非共役ジエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン等の直鎖の非環状ジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、5, 7-ジメチルオクタ-1, 6-ジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、7-メチルオクタ-1, 6-ジエン、ジヒドロミルセン等の分岐連鎖の非環状ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプタ-2, 5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等の脂環式ジエン等を挙げることがで

きる。これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、上記の非共役ジエンのうち好ましいものとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。非共役ジエンの使用割合は、全単量体成分の0-10モル%であることが好ましい。この非共役ジエンの使用割合が10モル%を超える場合には、得られるアイオノマーは耐久性が低いものとなることがある。

[0045] 特定の官能基含有共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量 M_w が、通常1, 000-3, 000, 000、好ましくは3, 000-1, 000, 000、更に好ましくは5, 000-700, 000である。また、特定の官能基含有共重合体は、温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレート (MFR) が、0. 01-100g/10minであることが好ましく、より好ましくは0. 05-50g/10minである。また、特定の官能基含有共重合体は、ガラス転移温度は-90-50℃、特に-70-10℃であることが好ましい。また、特定の官能基含有共重合体は軟化剤が重合時に添加された油展ポリマーであってもよい。

[0046] このような特定の官能基含有共重合体は、公知の適宜の重合方法により製造することができ、具体的な製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば特開2001-247629号公報に記載された方法を好適に利用することができる。

[0047] [特定の金属化合物粒子]

本発明に用いられる特定の金属化合物粒子は、その金属成分が特定の官能基含有共重合体における官能基に対してイオン結合することにより、当該特定の官能基含有共重合体の分子間に架橋構造を形成するものである。この特定の金属化合物粒子は、平均粒子径が1 μ m以下とされ、好ましくは0. 8 μ m以下とされる。ここで、平均粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて撮影した写真画像から求めた一次粒子径の平均値である。平均粒子径が過大な金属化合物粒子を用いる場合には、機械的強度及び耐傷付性が低いものとなりやすい。

[0048] 特定の金属化合物粒子を構成する金属化合物としては、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩及び金属錯体などを用いることができる。このような金属化合物における金属成分の具体例としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、ジルコニウ

ム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、セシウム、ストロンチウム、ルビジウム、チタン、亜鉛、銅、鉄、錫、鉛などの周期表第I〜VIII族の金属を挙げることができる。これらの中では、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、亜鉛、アルミニウムが好ましい。

[0049] 特定の金属化合物粒子を構成する金属酸化物の具体例としては、CuO、MgO、BaO、ZnO、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、SnO、CaO、 TiO_2 、 ZrO_2 などが挙げられる。また、特定の金属化合物粒子を構成する金属水酸化物の具体例としては、LiOH、NaOH、KOH、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などが挙げられる。これらの金属化合物は、1種単独で、又は2種以上組み合わせて使用することができる。また、これらの金属化合物よりなる特定の金属化合物粒子は、特定の官能基含有共重合体に対する分散性を高めるために、シランカップリング剤や高級脂肪酸で処理されたものであってもよい。

[0050] 特定の金属化合物粒子の使用割合は、特定の官能基含有共重合体100質量部に対し、通常0.01〜10質量部、好ましくは0.05〜9質量部、特に好ましくは0.1〜8質量部である。この割合が0.01質量部未満である場合には、得られるアイオノマーは、架橋密度が低く、機械的強度及び耐傷付性が低いものとなりやすい。一方、この割合が10質量部を超える場合には、得られるアイオノマーは、架橋密度が高すぎて、硬度が高すぎて脆いものとなったりするため、好ましくない。

[0051] 本実施の形態のアイオノマーにおいては、特定の官能基含有共重合体に対する特定の金属化合物粒子の混和性及び得られるアイオノマーの耐熱性を向上させるために、特定の金属化合物粒子以外に、活性剤としてカルボン酸の金属塩を添加することができる。カルボン酸の金属塩としては、1価のカルボン酸の金属塩を用いることが好ましく、当該カルボン酸が炭素数3〜23のものであることが更に好ましい。かかるカルボン酸の具体例としては、プロピオン酸、アクリル酸、酪酸、メタクリル酸、吉草酸、ヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、デカン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、ナフテン酸、安息香酸などが挙げられる。また、活性剤として用いられる金属塩における金属成分としては、特定の金属化合物粒子における金属成分として例示したものの中から適宜選択して用いる

ことができるが、特定の金属化合物粒子における金属成分と同種の金属成分による金属塩を用いることが好ましい。

[0052] 活性剤として用いられる金属塩の使用割合は、特定の官能基含有共重合体100質量部に対し、通常0.3〜20質量部、好ましくは1〜15質量部である。この割合が0.3質量部未満である場合には、活性剤を用いることによる効果が十分に発揮されず、一方、この割合が20質量部を超える場合には、得られるアイオノマーの耐油性及び機械的強度が著しく低下することがある。

[0053] [アイオノマー]

本実施の形態のアイオノマーは、特定の金属化合物粒子及び必要に応じて用いられる活性剤の存在下に、特定の官能基含有共重合体を熱処理又は動的熱処理、好ましくは動的熱処理することによって得られる。ここで、「動的熱処理」とは、剪断力を加える処理及び加熱処理の両方を行う処理をいう。このような動的熱処理は、例えば、樹脂若しくはエラストマーを調製又は加工するために一般的に使用される溶融混練装置を用いて行うことができる。この溶融混練装置は、バッチ式のものであっても連続式のものであってもよい。溶融混練装置の具体例としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、ニーダー等のバッチ式溶融混練装置、一軸押出機、同方向回転型連続式二軸押出機、異方向回転型連続式二軸押出機等の連続式溶融混練装置を挙げることができる。

[0054] 本実施の形態のアイオノマーを製造するための動的熱処理は、予め調製された、特定の官能基含有共重合体、特定の金属化合物粒子及び必要に応じて用いられる活性剤を含有する混合物に対して行うことが好ましく、具体的な方法としては、下記(1)及び(2)の方法を挙げることができる。

[0055] (1)特定の官能基含有共重合体、特定の金属化合物粒子及び必要に応じて用いられる活性剤を含有する混合物に対し、二軸押出機によって連続的に剪断発熱による動的熱処理を施す方法。

[0056] (2)特定の官能基含有共重合体、特定の金属化合物粒子及び必要に応じて用いられる活性剤とを含有する混合物に対し、バッチ式ニーダーによって剪断発熱による動的熱処理を施す方法。

- [0057] 動的熱処理における処理条件は、用いられる特定の官能基含有共重合体の融点、特定の金属化合物粒子の種類、溶融混練装置の種類などによって異なるが、処理温度は80〜350℃、好ましくは100〜300℃であり、処理時間は20秒間〜320分間、好ましくは30秒間〜25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で10〜2000/sec、好ましくは100〜1000/secである。
- [0058] 本実施の形態においては、アイオノマーを得るための熱処理として、動的熱処理以外に、適宜の溶媒中において、特定の金属化合物粒子及び必要に応じて用いられる活性剤の存在下に、特定の官能基含有共重合体を熱処理する方法を利用することができ、具体的な方法として、下記(3)の方法を挙げることができる。
- [0059] (3)適宜の溶媒中に特定の官能基含有共重合体を溶解した溶液と、適宜の溶媒中に特定の金属化合物粒子及び必要に応じて用いられる活性剤を溶解又は分散した溶液又は分散液とを、加熱下に混合し、その後、得られた混合液から溶媒を除去する方法。
- [0060] 上記(3)の方法に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、特定の官能基含有共重合体が容易に溶解する点で、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類及びこれらのハロゲン化物を用いることが好ましく、その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブタン、2-メチル-2-ブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。また、用いられる特定の金属化合物粒子及び活性剤の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、特定の金属化合物粒子及び活性剤を溶媒中にけん濁状態で分散した分散液を調製してもよく、また、特定の金属化合物粒子及び活性剤を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよい。溶液中における特定の官能基含有共重合体の割合は、0.1〜60質量%であることが好ましく、より好ましくは0.2〜50質量%である。溶液又は分散液中における特定の金属化合物粒子及び活性剤の割合は、両者の合計で0.01〜60質量%であることが好ましく、より好ましくは0.05〜50質量%である。溶液又は分散液の混合は、一般的に用いられる溶液攪拌装置によって行うことができ、混合する際の温度は、20℃以上であることが好ましく、より好ましく

は30℃以上である。また、溶液又は分散液を混合する際には、金属架橋反応を促進するために、適宜の触媒を加えてもよい。このようにして得られる混合液から、加熱、減圧、水蒸気蒸留などの周知の方法により溶媒を除去することにより、本実施の形態のアイオノマーが得られる。また、この混合液を適宜の基体上に流延した後、溶媒を除去することにより、本実施の形態のアイオノマーをフィルムとして得ることもできる。

[0061] このようにして得られる本発明のアイオノマーの第1の態様は、温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレート(MFR)が0.5g/10min以上、好ましくは1g/10min以上であり、永久伸びが30%以下、好ましくは20%以下であるため、従来のアイオノマーと同様のゴム弾性及び成形加工性を有すると共に、後述する実施例から明らかなように、良好な柔軟性、機械的強度及び耐摩耗性を有し、特に引張破断強度が高く、耐傷付性及び光沢性に優れたものである。

[0062] [アイオノマー組成物]

本発明のアイオノマーの第1の態様は、特定の官能基含有共重合体以外の熱可塑性樹脂及びゴムから選ばれた高分子化合物(以下、「他の高分子化合物」という。)や、軟化剤などと混合されることにより、アイオノマー組成物として使用することができる。アイオノマー組成物を構成する他の高分子化合物としては、特定の官能基含有共重合体以外のものであれば、特に限定されず種々のものを用いることができ、その具体例としては、ポリエチレン及びその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン酢ビ共重合体、エチレンアクリレート、エチレンアクリル酸共重合体、ポリプロピレン及びその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム及びその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴム及びその水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴム及びその水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソプレンゴム及びその水添物、イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソプレンゴム及びその水添物、スチレン・イソプレンゴムの水

添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ニトリルゴム及びその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴムが挙げられ、特にポリエチレン及びポリプロピレンが好ましい。これらの高分子化合物は、1種単独で又は2種以上組み合わせる用いることができる。他の高分子化合物の使用割合は、アイオノマーを構成する特定の官能基含有共重合体100質量部に対し、300質量部以下、好ましくは1〜200質量部である。

[0063] アイオノマー組成物を構成する軟化剤は、アイオノマーを構成する特定の官能基含有共重合体を得るための単量体溶液中に添加されてもよく、また、アイオノマーを製造する際に又は製造後に添加されてもよい。アイオノマー組成物を構成する軟化剤は、通常用いられるゴム用軟化剤であれば特に限定されず、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系の鉱物油系炭化水素、及び、ポリブテン系、ポリブタジエン系等の低分子量の炭化水素等が挙げられる。これらの中では、鉱物油系炭化水素が好ましく、また、重量平均分子量で300〜2,000、特には500〜1,500の分子量を有するものが好ましい。鉱物油系炭化水素からなるゴム用軟化剤は、一般に、芳香族系炭化水素、ナフテン系炭化水素及びパラフィン系炭化水素の三者の混合物であって、パラフィン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイル、ナフテン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30〜45%のものがナフテン系オイル、芳香族系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30%以上のものが芳香族系オイルとして、それぞれ分類されている。本発明においては、パラフィン系のものが好ましく、特に水添パラフィン系のものが好ましい。また、鉱物油系炭化水素は、40℃の動粘度が20〜800cSt、特には50〜600cStであるものが好ましく、また、流動点が−40〜0℃、特には−30〜0℃であるものが好ましい。軟化剤の使用割合は、アイオノマーを構成する特定の官能基含有共重合体100質量部に対し、100質量部以下、好ましくは1〜67質量部である。

[0064] アイオノマー組成物は、上記のアイオノマーに、他の高分子化合物及び／又は上記軟化剤を添加して加熱混合することによって調製することもできるが、好ましい調製方法として、下記(4)及び(5)の方法を挙げることができる。

[0065] (4) 特定の官能基含有共重合体と、特定の金属化合物粒子と、必要に応じて用いら

れる活性剤と、他の高分子化合物及び／又は軟化剤とを混合し、得られた混合物に対して動的熱処理を施す方法。

[0066] この方法における動的熱処理の処理条件は、特定の官能基含有共重合体の融点、特定の金属化合物粒子の種類、他の高分子化合物の融点、溶融混練装置の種類などによって異なるが、処理温度は80〜350℃、好ましくは100〜300℃であり、処理時間は20秒間〜320分間、好ましくは30秒間〜25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で10〜2000s⁻¹、好ましくは100〜1000s⁻¹である。

[0067] (5)適宜の溶媒中に特定の官能基含有共重合体を溶解した溶液と、適宜の溶媒中に特定の金属化合物粒子及び必要に応じて用いられる活性剤を溶解又は分散した溶液又は分散液と、高分子化合物及び／又は軟化剤を溶解又は分散した溶液又は分散液とを、加熱下に混合し、その後、得られた混合液から溶媒を除去する方法。

[0068] この方法に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、特定の官能基含有共重合体が容易に溶解する点で、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類及びこれらのハロゲン化物を用いることが好ましく、その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブタン、2-メチル-2-ブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。また、用いられる特定の金属化合物粒子及び活性剤の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、特定の金属化合物粒子及び活性剤を溶媒中にけん濁状態で分散した分散液を調製してもよく、また、特定の金属化合物粒子及び活性剤を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよい。高分子化合物及び軟化剤の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、溶媒中にけん濁状態で分散させてもよく、高分子化合物及び軟化剤を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよく、又は、溶媒を除去した後高分子化合物及び軟化剤を添加して、これを動的熱処理してもよい。溶液又は分散液の混合は、一般的に用いられる溶液攪拌装置によって行うことができ、混合する際の温度は、20℃以上であることが好ましく、より好ましくは30℃以上である。また、溶液又は分散液を混合する際には、金属架橋反応を促進するために、適宜の触媒を加えてもよい。このようにして得られる混合液から、加熱、減圧、水蒸気蒸留など

の周知の方法により溶媒を除去することにより、アイオノマー組成物が得られる。また、この混合液を適宜の基体上に流延した後、溶媒を除去することにより、アイオノマー組成物をフィルムとして得ることもできる。

[0069] このようなアイオノマー組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば滑剤、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤などの安定剤、防菌・防かび剤、分散剤、可塑剤、結晶核剤、難燃剤、粘着付与剤、発泡助剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、フェライトなどの金属粉末、ガラス繊維、金属繊維などの無機繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの有機繊維、複合繊維、チタン酸カリウムウイスキーなどの無機ウイスキー、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズなどの充填剤又はこれらの混合物、ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉、木粉などの充填剤、低分子量ポリマーなどを配合して用いることができる。

[0070] [成形品]

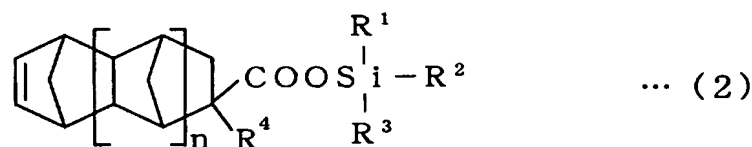
本発明のアイオノマーの第1の態様、又はこれを含むアイオノマー組成物は、射出成形法、押出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法、カレンダー成形法、トランスファー成形法、溶剤キャスト成形法及びプレス成形法等の成形法による加工が容易であり、良好なゴム弾性、柔軟性及び機械的物性に優れ、特に引張破断強度、耐傷付性及び光沢性に優れた種々の成形品（本発明の成形品）を得ることができる。また、このような本発明の成形品は、通常のオレフィン系加硫ゴム成形品やアイオノマー成形品に接合してあるいは多層化して用いることもできる。本発明の成形品は、優れたゴム弾性、柔軟性、成形加工性、耐傷付性及び耐摩耗性を有することから、自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックス等の内外装表皮材、ウェザーストリップ等、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材及び内外装表皮材等、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材等、一般機械・装置

用のシール材等、弱電部品のパッキン、表皮、あるいはハウジング等、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品等の一般加工品、半導体研磨用のCMPパッド、電子部品用各種フィルム(保護フィルム、衝撃吸収フィルム、偏光フィルム、特定波長吸収フィルムなど)、半導体装置及び液晶表示装置等のフラットパネルディスプレイ(FPD)の製造工程で使用される保護フィルムに適用することができる。

[0071] 次に、本発明のアイオノマーの第2の態様、及び本発明のアイオノマーの製造方法の第2の態様の実施の形態について説明する。本発明のアイオノマーの第2の態様は、以下に示す本発明のアイオノマーの製造方法の第2の態様により得られるアイオノマーである。

[0072] 本発明のアイオノマーの製造方法の第2の態様は、エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、及び下記一般式(2)で表される官能性環状化合物を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物とを、動的熱処理するものである。

[0073] [化4]



(一般式(2)において、nは0又は1であり、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。)

[0074] [オレフィン系ランダム共重合体]

本実施の形態のアイオノマーの製造方法で使用するオレフィン系ランダム共重合体は、単量体として、エチレンを用いる。エチレンの使用割合は、単量体全体の35～94.99モル%であることが好ましく、より好ましくは40～89.99モル%、特に好ましくは45～84.99モル%である。エチレンの使用割合が35モル%未満である場合には、後述する官能性環状化合物を共重合することが困難となることがある。一方、エチレンの使用割合が94.99モル%を超える場合には、得られる本発明のアイオノマー

(第2の態様)が、オレフィン系熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。

[0075] 上記オレフィン系ランダム共重合体は、単量体として、炭素数が3〜10の α -オレフィン(以下、「特定の α -オレフィン」ということがある。)を用いる。炭素数が10以下の α -オレフィンを用いることにより、当該 α -オレフィンとそれ以外の単量体との共重合性が良好となる。特定の α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-ペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等を挙げることができる。これらの中では、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、プロピレン、1-ブテンが更に好ましい。これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0076] 上記特定の α -オレフィンの使用割合は、単量体全体の5〜50モル%であることが好ましく、より好ましくは10〜45モル%、特に好ましくは15〜40モル%である。特定の α -オレフィンの使用割合が5モル%未満である場合には、得られる本発明のアイオノマー(第2の態様)が、オレフィン系熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。一方、特定の α -オレフィンの使用割合が50モル%を超える場合には、得られるアイオノマーは耐久性が低いものとなることがある。

[0077] 上記オレフィン系ランダム共重合体は、単量体として、上記一般式(2)で表される官能性環状化合物を用いる。上記一般式(2)において、 R^1-R^3 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基であり、好ましくは水素原子又は炭素数が1〜20の炭化水素基である。ここで、炭素数が1〜20の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基等の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基などの脂環式炭化水素基、ベンジル基などの芳香族炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、 R^1-R^3 の全てがエチル基、又は1つがtert-ブチル基(t-ブチル基)で2つがメチル基であることが特に好ましい。また、 R^4 は、 R^1-R^3 とは独立して水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基であり、好ましくは炭素数が1〜20の炭化水素基、より好ましくはメチル基である。また、繰返し数nの値は0又は1であり、好ましくは1である。

[0078] 官能性環状化合物の具体例としては、

2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリメチルシリル、
2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリエチルシリル、
2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸t-ブチルジメチルシリル、

2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリ-n-ブチルシリル、
2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸n-ブチルジメチルシリル、

2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、

2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリベンジルシリル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリメチルシリル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリエチルシリル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸t-ブチルジメチルシリル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリ-n-ブチルシリル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸n-ブチルジメチルシリル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリベンジルシリル、
2-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリメチルシリル、
2-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリエチルシリル、
2-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸t-ブチルジメチルシリル、

2-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリ-n-ブチルシリル、
2-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸n-ブチルジメチルシリル、

2-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、

2-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリベンジルシリル、
4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチル

シリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸t-ブチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸n-ブチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸アリルジクロロシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ジアリルジクロロシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ビニルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸クロロメチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸t-ブチルフェニルクロロシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリベンジルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ジメチルシリル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸t-ブチルジメチルシリル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸n-ブチルジメチル

シリル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸アリルジクロロシリル

、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ジアリルクロロシリル

、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ビニルジメチルシリル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸クロロメチルジメチルシリル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸 α -ブチルフェニルクロロシリル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリベンジルシリル、

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ジメチルシリル、

4-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、

4-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸 α -ブチルジメチルシリル、

4-クロロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、

4-クロロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸 α -ブチルジメチルシリル、

4-メトキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、

4-メトキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸 α -ブチルジメチルシリル

等を挙げる事ができる。これらの官能性環状化合物は単独で又は2種以上を組み

合わせて用いることができる。

[0079] これらの中では、官能性環状化合物の重合性及び得られるアイオノマーの安定性などの観点から、

2-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリメチルシリル、
2-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリエチルシリル、
2-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸 t -ブチルジメチルシリル、

2-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリ- n -ブチルシリル、
2-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸 n -ブチルジメチルシリル、

2-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、

2-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリベンジルシリル、
4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸 t -ブチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸 n -ブチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリベンジルシリル

が好ましく、特に好ましいものとしては、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸t-ブチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸n-ブチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、

を挙げることができる。

[0080] 上述した官能性環状化合物は、カルボキシル基を有する環状化合物の当該カルボキシル基がシリル化されて得られた化合物であるため、マスキング及び脱マスキングをすることなく、官能基含有オレフィン系ランダム共重合体が製造でき、得られた官能基含有オレフィン系ランダム共重合体の官能基変換をすることなく、アイオノマーを製造することができる。

[0081] 官能性環状化合物の使用割合は、単量体全体の0.01〜5モル%であることが好ましく、0.01〜4モル%であることが更に好ましい。官能性環状化合物の使用割合が0.01モル%未満である場合には、得られるアイオノマーは、架橋密度が低く、機械的強度及び耐熱性が低いものとなることがある。一方、官能性環状化合物の使用割合が5モル%を超える場合には、得られるアイオノマーは、架橋密度が高くなり、硬度が高く脆いものとなることがある。

[0082] オレフィン系ランダム共重合体において、上記の単量体以外に、任意の単量体として非共役ジエンを用いることができる。この非共役ジエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン等の直鎖の非環状ジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、5, 7-ジメチルオクタ-1, 6-ジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、7-メチルオクタ-1, 6-ジエン、ジヒドロミルセン等の分岐連鎖の非環状ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2, 5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボ

ルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等の脂環式ジエン等を挙げることができる。これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、上記の非共役ジエンのうち好ましいものとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。非共役ジエンの使用割合は、全単量体成分の0-10モル%であることが好ましい。この共役ジエンの使用割合が10モル%を超える場合には、得られるアイオノマーは耐久性が低いものとなることがある。

[0083] 本実施の形態のアイオノマーの製造方法において使用する、オレフィン系ランダム共重合体は、上述の、エチレン、炭素数が3-10の α -オレフィン、及び上記一般式(2)で表される官能性環状化合物を付加重合処理することにより得られる。付加重合処理は、窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気下で、反応容器内にエチレン、炭素数が3-10の α -オレフィン、官能性環状化合物及び必要に応じて用いられる共役ジエンを供給し、適宜の溶媒又は希釈剤の存在下で、反応系の温度が0-150℃となる条件下で行うことが好ましい。反応系の温度は、10-100℃であることが更に好ましい。

[0084] 付加重合処理を行うための触媒としては、官能性環状化合物と、エチレンと、 α -オレフィンと、必要に応じて用いられる非共役ポリエンとの共重合反応において、各単量体に由来する構造単位が比較的ランダムに配列された共重合体を得られるオレフィン系共重合触媒を用いることが好ましい。このようなオレフィン系共重合触媒としては、遷移金属化合物、好ましくは周期表第4族及び第5族から選ばれた金属の化合物と、有機アルミニウム化合物とからなるものを用いることが好ましく、具体的な触媒系としては、以下のものを挙げることができる。

[0085] (1)炭化水素化合物に可溶なバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系であって、バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物のいずれか一方又は両方に塩素原子を少なくとも1つ含むものを挙げることができる。ここで、バナジウム化合物としては、下記一般式(3-1)で表される化合物、 VCl_4 、 $VO(acac)_2$ 、 $V(acac)_3$ (ここで、「acac」は、アセチルアセトナト基を示す。)、下記一般式(3-2)で表される

化合物などを用いることができる。

[0086] 一般式(3-1): $\text{O}=\text{VCl}_k(\text{OR}^{11})_{3-k}$

(式中、 R^{11} はエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などの炭化水素基を示す。 k は0〜3の整数を示す。)

一般式(3-2): $\text{VCl}_3 \cdot m\text{Z}$

(式中、 Z は、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、2-メトキシメチル-テトラヒドロフラン、ジメチルピリジンなどの炭化水素化合物に可溶な錯体を形成し得るルイス塩基を示す。 m は2〜3の整数である。)

[0087] 有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(3-3)で表されるトリアルキルアルミニウム化合物、下記一般式(3-4)又は下記一般式(3-5)で表される水素化アルキルアルミニウム、下記一般式(3-6)、下記一般式(3-7)又は一般式(3-8)で表される塩素化アルキルアルミニウム、下記一般式(3-9)又は下記一般式(3-10)で表されるアルコキシ又はフェノキシ置換有機アルミニウム、水と上記トリアルキルアルミニウム化合物との反応によって得られるメチルアルモキサン(MAO)、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサンなどを用いることができる。

[0088] 一般式(3-3): AlR_3^{12} 、
 一般式(3-4): HAlR_2^{12} 、
 一般式(3-5): $\text{H}_2\text{AlR}^{12}$ 、
 一般式(3-6): $\text{R}^{12}\text{AlCl}_2$ 、
 一般式(3-7): $\text{R}_3^{12}\text{AlCl}_2$ 、
 一般式(3-8): $\text{R}_2^{12}\text{AlCl}$ 、
 一般式(3-9): $\text{R}_2^{12}\text{Al}(\text{OR}^{13})$ 、
 一般式(3-10): $\text{R}_2^{12}\text{Al}(\text{OR}^{13})_2$

(一般式(3-3)〜一般式(3-10)において、 R^{12} は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などの炭化水素基を示す。 R^{13} は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基、トリルキシリル基、2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、4-メチル-2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル基又は2, 6-ジメチルフェニル基、4-メチル-2, 6-ジメチルフェニル基を示す。)

- [0089] また、この触媒系においては、上記のバナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物に、更に有機酸若しくは無機酸のエステル、エーテル、アミン、ケトン、アルコキシシランなどの含酸素若しくは含窒素電子供与体を添加することができる。
- [0090] (2) シリカ又は塩化マグネシウムよりなる担体上に担持されたハロゲン化チタニウム又はハロゲン化ジルコニウムと、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を挙げることができる。ここで、ハロゲン化チタニウム又はハロゲン化ジルコニウムとしては、四塩化チタニウム、四臭化チタニウム、四塩化ジルコニウムなどを用いることができる。有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルモキサンなどを用いることができる。また、この触媒系においては、上記の化合物に、更にジオクチルフタレート、テトラアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどを添加することができる。
- [0091] (3) 配位子として、水素、アルキル基及びアリル基から選ばれた置換基を有するシクロペンタジエニル基又はインデニル基を1つ又は2つ有する、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれた金属の遷移金属化合物と、メチルアルモキサンを少なくとも50モル%含有する有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を挙げることができる。
- [0092] 上記遷移金属化合物の具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロライド、エチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウム、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2, 3-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチル(フルオレニル)

(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチル(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(2-メチル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルチタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)メチルチタニウムモノクロライド、エチレンビス(インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)チタニウムジクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、 $\eta 1: \eta 5$ -{[(tert-ブチル-アミド)ジメチルシリル](2, 3, 4, 5-テトラメチル-1-シクロペンタジエニル)}チタニウムジクロライドなどを挙げるができる。

[0093] (4)ビスアルキル置換又はN-アルキル置換サリチルアルドイミンを配位子とする周期表第4族遷移金属錯体とメチルアルモキシサン(MAO)とからなる触媒系。

[0094] 付加重合処理を行うための溶媒又は希釈剤としては、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類及びこれらのハロゲン化物を用いることができる。具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブテン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどが挙げられる。これら溶媒又は希釈剤は、蒸留処理又は吸着処理によって水分濃度が20ppm以下となった状態で用いることが好ましい。

[0095] このような付加重合処理において、得られる特定の付加共重合体の分子量の調節は、分子量調節剤の添加、重合触媒の量の調整、重合温度の制御、重合体への添加率の調整などの方法によって行うことができる。分子量調節剤としては、水素、ジエチル亜鉛、水素化ジイソブチルアルミニウムなどを用いることができる。また、付加重合処理を行うための反応器は、バッチ式及び連続式のいずれであってもよい。連続式の反応器としては、チューブ型反応器、塔型反応器、槽型反応器などを用いることができる。

[0096] オレフィン系ランダム共重合体は、上記付加重合処理後の重合溶液に水蒸気を吹き込むことにより、溶媒の除去処理を行った後、得られるスラリーから固形物を分離し、更にスクリータイプの絞り機、押出機、加熱ロールなどを用いて脱水・乾燥するこ

とによって得られる。あるいは、上記重合溶液を加熱することによって濃縮し、その後、ベント付き押出機を用いて乾燥処理することによって得られる。また、必要に応じて、上記重合溶液に対して重合触媒残さの分離・除去処理を行うことができる。このような分離・除去処理の具体的な方法としては、シリカ、アルミナ、ケイソウ土などが充填された吸着カラムに通過させる方法、重合溶液に、水、アルコールなどを多量に添加して洗浄する方法を利用することができる。

[0097] このようにして得られるオレフィン系ランダム共重合体は、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000〜3,000,000であることが好ましく、より好ましくは3,000〜1,000,000、特に好ましくは5,000〜700,000である。また、オレフィン系ランダム共重合体のガラス転移温度は、−90〜50℃、特に−70〜10℃であることが好ましく、これにより、十分な弾性を有するアイオノマーが得られる。ここで、ガラス転移温度は、走査型示差熱分析計(DSC)により測定することができる。

[0098] また、上記オレフィン系ランダム共重合体には、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を含有させることができる。

[0099] 酸化防止剤としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*N,N'*-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド、3,5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-4-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1

, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどのフェノール系又はヒドロキノン系酸化防止剤、トリス(4-メトキシ-3, 5-ジフェニル)フォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイトなどのリン系酸化防止剤を用いることができる。これらの酸化防止剤を1種単独で又は2種以上を組み合わせて添加することにより、オレフィン系ランダム共重合体の酸化安定性を向上することができる。

[0100] また、紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2, -メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]]、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤を用いることができる。これらの紫外線吸収剤を1種単独で又は2種以上組み合わせて添加することにより、オレフィン系ランダム共重合体の耐光性を向上することができる。

[0101] また、その他の添加剤としては、滑剤を用いることができ、この滑剤を添加することにより、オレフィン系ランダム共重合体の加工性を向上させることができる。

[0102] 本発明のアイオノマーの製造方法の第2の態様においては、上述のようにして得られたオレフィン系ランダム共重合体と金属化合物とを混合して動的熱処理することにより、アイオノマーの第2の態様を得ることができる。

[0103] [金属化合物]

上記金属化合物としては、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩及び金属錯体などを用いることができる。金属酸化物の具体例としては、CuO、MgO、BaO、ZnO、Al₂O₃、Fe₂O₃、SnO、CaO、TiO₂などが挙げられる。また、金属水酸化物の具体例としては、LiOH、NaOH、KOH、Cu(OH)₂、Cu₂O(OH)₂、Mg(OH)₂、Mg₂O(OH)₂、Ba(OH)₂、Zn(OH)₂、Sn(OH)₂、Ca(OH)₂などが挙げられる。これらの金属化合物は、オレフィン系ランダム共重合体に対する分散性を高めるために、シランカップリング剤や高級脂肪酸で処理されたものであってもよい。これらの金属化合物は、1種単独で、又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0104] 金属化合物の使用割合は、オレフィン系ランダム共重合体100質量部に対し、通常0.01〜10質量部、好ましくは0.05〜9質量部、特に好ましくは0.1〜8質量部

である。この割合が0.01質量部未満である場合には、得られるアイオノマーは、架橋密度が低く、機械的強度及び耐熱性が低いものとなることがある。一方、この割合が10質量部を超える場合には、得られるアイオノマーは、架橋密度が高くなり、硬度が高く脆いものとなることがある。

[0105] 上記金属化合物は、オレフィン系ランダム共重合体と混合され、動的熱処理されることにより、金属イオンを発生させ、オレフィン系ランダム共重合体を架橋することになる。ここで、オレフィン系ランダム共重合体を架橋するための金属イオンとしては、リチウム、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、セシウム、ストロンチウム、ルビジウム、チタン、亜鉛、銅、鉄、錫、鉛などの周期表第I〜VIII族の金属のイオンを挙げることができる。これらの中では、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、鉄、カルシウム、チタン、鉛の金属イオンが好ましい。従って、上述した金属化合物としては、これらの金属イオンを発生させることができれば、上述した具体例に限定されるものではない。

[0106] 更に、オレフィン系ランダム共重合体に対する金属化合物の混和性及び得られるアイオノマーの耐熱性を向上させるために、金属化合物以外に、活性剤としてカルボン酸の金属塩を添加することができる。カルボン酸の金属塩としては、1価のカルボン酸の金属塩を用いることが好ましく、当該カルボン酸が炭素数3〜23のものであることが更に好ましい。かかるカルボン酸の具体例としては、プロピオン酸、アクリル酸、酪酸、メタクリル酸、吉草酸、ヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、デカン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、ナフテン酸、安息香酸などが挙げられる。また、活性剤として用いられる金属塩における金属成分としては、上述した、オレフィン系ランダム共重合体を架橋する金属イオンとして例示したものから選択して用いることができるが、上記金属化合物が有する金属と同種の金属成分を有する金属塩を用いることが好ましい。

[0107] 活性剤として用いられる金属塩の使用割合は、オレフィン系ランダム共重合体100質量部に対し、通常0.3〜20質量部、好ましくは1〜15質量部である。この割合が0.3質量部未満である場合には、活性剤を用いることによる効果が十分に発揮されないことがあり、一方、この割合が20質量部を超える場合には、得られるアイオノマーの

耐油性及び機械的強度が低下することがある。

[0108] [アイオノマー]

上記の金属化合物、オレフィン系ランダム共重合体及び必要に応じて用いられる活性剤を混合する方法としては、各成分の溶液又は分散液を調製し、これらを混合する方法、一般的に使用される熔融混練装置を用いる方法など、種々の方法を利用することができるが、安定した特性を有するアイオノマーが得られる点で、加熱下に混合する方法が好ましく、具体的には、下記(I)の方法が特に好ましい。

[0109] (I)オレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤とを混合し、得られた混合物に対して動的熱処理を施す方法。

[0110] 上記(I)の方法において、「動的熱処理」とは、剪断力を加える処理及び加熱処理の両方を行う処理をいう。このような動的熱処理は、例えば、熔融混練装置を用いて行うことができる。この熔融混練装置は、バッチ式のものであっても連続式のものであってもよい。熔融混練装置の具体例としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、ニーダー等のバッチ式熔融混練装置、一軸押出機、同方向回転型連続式二軸押出機、異方向回転型連続式二軸押出機等の連続式熔融混練装置を挙げることができる。具体的な方法としては、下記の(I-1)及び(I-2)の方法を挙げることができる。

[0111] (I-1)オレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤とを含有する混合物に対し、二軸押出機によって連続的に剪断発熱による動的熱処理を施すことにより、本実施の形態のアイオノマーが得られる。

(I-2)オレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤とを含有する混合物に対し、バッチ式ニーダーによって剪断発熱による動的熱処理を施すことにより、本実施の形態のアイオノマーが得られる。

[0112] 動的熱処理における処理条件は、オレフィン系ランダム共重合体の融点、金属化合物の種類、熔融混練装置の種類などによって異なるが、処理温度は好ましくは120〜350℃、更に好ましくは150〜290℃であり、処理時間は好ましくは20秒間〜320分間、更に好ましくは30秒間〜25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で好ましくは10〜2000/sec、更に好ましくは100〜1000/secである。

- [0113] このようにして、本発明のアイオノマーの製造方法の第2の態様により得られた、本発明のアイオノマーの第2の態様は、温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレート(MFR)が好ましくは0.5g/10min以上、更に好ましくは1g/10min以上であり、永久伸びが好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下であるため、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性及び成形加工性を有すると共に、良好な柔軟性、機械的強度及び耐摩耗性を有し、特に耐傷付性に優れたものである。
- [0114] また、上記(I)の方法以外にも、以下に示す(II)の方法で、本実施の形態のアイオノマーを製造することができる。
- [0115] (II)適宜の溶媒中にオレフィン系ランダム共重合体を溶解した溶液と、適宜の溶媒中に金属化合物及び必要に応じて用いられる活性剤を溶解又は分散した溶液又は分散液とを、加熱下に混合し、その後、得られた混合液から溶媒を除去する方法。
- [0116] 上記(II)の方法に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、オレフィン系ランダム共重合体が容易に溶解する点で、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類及びこれらのハロゲン化物を用いることが好ましく、その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブタン、2-メチル-2-ブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。また、用いられる金属化合物及び活性剤の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、金属化合物及び活性剤を溶媒中にけん濁状態で分散した分散液を調製してもよく、また、金属化合物及び活性剤を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよい。溶液中におけるオレフィン系ランダム共重合体の割合は、0.1〜60質量%であることが好ましく、より好ましくは0.2〜50質量%である。溶液又は分散液中における金属化合物及び活性剤の割合は、両者の合計で0.01〜60質量%であることが好ましく、より好ましくは0.05〜50質量%である。溶液又は分散液の混合は、一般的に用いられる溶液攪拌装置によって行うことができ、混合する際の温度は、20℃以上であることが好ましく、より好ましくは30℃以上である。また、溶液又は分散液を混合する際には、金属架橋反応を促進するために、適宜の触媒を加えてもよい。こ

のようにして得られる混合液から、加熱、減圧、水蒸気蒸留などの周知の方法により溶媒を除去することにより、本実施の形態のアイオノマーが得られる。また、この混合液を適宜の基体上に流延した後、溶媒を除去することにより、本実施の形態のアイオノマーをフィルムとして得ることもできる。

[0117] [アイオノマー組成物]

次に本発明のアイオノマー組成物の製造方法の実施の形態について説明する。上記本発明のアイオノマーの第2の態様と、熱可塑性樹脂及びゴムから選ばれた高分子化合物(以下、「特定の高分子化合物」ということがある。)とを混合することにより、本実施の形態のアイオノマー組成物を得ることができる。特定の高分子化合物として用いられる熱可塑性樹脂及びゴムとしては、上記オレフィン系ランダム共重合体以外のものであれば、特に限定されず種々のものを用いることができ、その具体例としては、ポリエチレン及びその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン酢ビ共重合体、エチレンアクリレート、エチレンアクリル酸共重合体、ポリプロピレン及びその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム及びその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴム及びその水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴム及びその水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソプレンゴム及びその水添物、イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソプレンゴム及びその水添物、スチレン・イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ニトリルゴム及びその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴムが挙げられ、特にポリエチレン及びポリプロピレンが好ましい。これらの高分子化合物は、1種単独で又は2種以上組み合わせて特定の高分子化合物として用いることができる。特定の高分子化合物の使用割合は、アイオノマーを構成するオレフィン系ランダム共重合体100質量部に対し、300質量部以下、好ましくは1-200質量部である。

- [0118] また、本発明のアイオノマーの第2の態様に、特定の軟化剤を添加して、アイオノマー組成物とすることができる。上記特定の軟化剤は、アイオノマーを構成するオレフィン系ランダム共重合体を得るための単量体溶液中に添加されてもよく、また、アイオノマーを製造する際に又は製造後に添加されてもよい。上記特定の軟化剤は、通常用いられるゴム用軟化剤であれば特に限定されず、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系の鉱物油系炭化水素、及び、ポリブテン系、ポリブタジエン系等の低分子量の炭化水素等が挙げられる。これらの中では、鉱物油系炭化水素が好ましく、また、重量平均分子量で300〜2,000、特には500〜1,500の分子量を有するものが好ましい。鉱物油系炭化水素からなるゴム用軟化剤は、一般に、芳香族系炭化水素、ナフテン系炭化水素及びパラフィン系炭化水素の三者の混合物であって、パラフィン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイル、ナフテン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30〜45%のものがナフテン系オイル、芳香族系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30%以上のものが芳香族系オイルとして、それぞれ分類されている。本発明においては、パラフィン系のものが好ましく、特に水添パラフィン系のものが好ましい。また、鉱物油系炭化水素は、40℃の動粘度が20〜800cSt、特には50〜600cStであるものが好ましく、また、流動点が−40〜0℃、特には−30〜0℃であるものが好ましい。上記特定の軟化剤の使用割合は、アイオノマーを構成するオレフィン系ランダム共重合体100質量部に対し、100質量部以下、好ましくは1〜67質量部である。
- [0119] 本発明のアイオノマー組成物は、上記のアイオノマーの第2の態様に、特定の高分子化合物及び／又は特定の軟化剤を添加して加熱混合することによって製造することもできるが、下記(III)の方法で製造することが特に好ましい。
- [0120] (III)オレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤と、特定の高分子化合物及び／又は特定の軟化剤とを混合し、得られた混合物に対して動的熱処理を施す方法。
- [0121] この(III)の方法における動的熱処理の処理条件は、オレフィン系ランダム共重合体の融点、金属化合物の種類、特定の高分子化合物の融点、溶融混練装置の種類などによって異なるが、処理温度は好ましくは120〜350℃、更に好ましくは150〜2

90℃であり、処理時間は好ましくは20秒間〜320分間、更に好ましくは30秒間〜25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で好ましくは10〜2000/sec、更に好ましくは100〜1000/secである。

[0122] このようにして、本発明のアイオノマー組成物の製造方法により得られる本発明のアイオノマー組成物は、温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレート(MFR)が好ましくは0.5g/10min以上、更に好ましくは1g/10min以上であり、永久伸びが好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下であり、デュロメータA硬度が好ましくは96以下、更に好ましくは90以下である。そのため、本発明のアイオノマー組成物の製造方法により得られる本発明のアイオノマー組成物は、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物と同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有すると共に、良好な機械的強度及び耐摩耗性を有し、特に耐傷付性に優れたものである。

[0123] また、上記(III)の方法以外にも、以下に示す(IV)の方法で、アイオノマー組成物を製造することができる。

[0124] (IV)適宜の溶媒中にオレフィン系ランダム共重合体を溶解した溶液と、適宜の溶媒中に金属化合物及び必要に応じて用いられる活性剤を溶解又は分散した溶液又は分散液と、特定の高分子化合物及び／又は特定の軟化剤を溶解又は分散した溶液又は分散液とを、加熱下に混合し、その後、得られた混合液から溶媒を除去する方法。

[0125] この(IV)の方法に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、オレフィン系ランダム共重合体が容易に溶解する点で、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類及びこれらのハロゲン化物を用いることが好ましく、その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブタン、2-メチル-2-ブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。また、用いられる金属化合物及び活性剤の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、金属化合物及び活性剤を溶媒中にけん濁状態で分散した分散液を調製してもよく、また、金属化合物及び活性剤を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えて

もよい。特定の高分子化合物及び特定の軟化剤の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、溶媒中にけん濁状態で分散させてもよく、特定の高分子化合物及び特定の軟化剤を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよく、又は、溶媒を除去した後に特定の高分子化合物及び特定の軟化剤を添加して、これを動的熱処理してもよい。溶液又は分散液の混合は、一般的に用いられる溶液攪拌装置によって行うことができ、混合する際の温度は、20℃以上であることが好ましく、より好ましくは30℃以上である。また、溶液又は分散液を混合する際には、金属架橋反応を促進するために、適宜の触媒を加えてもよい。このようにして得られる混合液から、加熱、減圧、水蒸気蒸留などの周知の方法により溶媒を除去することにより、本発明のアイオノマー組成物が得られる。また、この混合液を適宜の基体上に流延した後、溶媒を除去することにより、本発明のアイオノマー組成物をフィルムとして得ることもできる。

[0126] 本発明のアイオノマー組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば滑剤、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤などの安定剤、防菌・防かび剤、分散剤、可塑剤、結晶核剤、難燃剤、粘着付与剤、発泡助剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、フェライトなどの金属粉末、ガラス繊維、金属繊維などの無機繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの有機繊維、複合繊維、チタン酸カリウムウイスキーなどの無機ウイスキー、ガラスビーズ、ガラスパール、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズなどの充填剤又はこれらの混合物、ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉、木粉などの充填剤、低分子量ポリマーなどを配合して用いることができる。

[0127] 本発明のアイオノマーの第2の態様及びその組成物によれば、オレフィン系ランダム共重合体が金属イオンによって架橋されているため、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、積層成形、カレンダー成形等の熔融成形による加工が容易であり、ゴム弾性、柔軟性及び機械的物性に優れたアイオノマー成形品を得ることができる。また、本発明のアイオノマーの第2の態様及びその組成物よりなる成形品は、通常のアレフィン系加硫ゴム成形品やオレフィン系熱可塑性エラストマー成形

品に接合してあるいは多層化して用いることもできる。本発明のアイオノマーの第2の態様及びその組成物は、優れたゴム弾性、柔軟性、成形加工性及び耐傷付性を有することから、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーが使用されている自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックス等の内外装表皮材、ウエザーストリップ等、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材及び内外装表皮材等、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材等、一般機械・装置用のシール材等、弱電部品のパッキン、表皮、あるいはハウジング等、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品等の一般加工品にも幅広く利用することができる。

実施例

[0128] 以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0129] [本発明のアイオノマーの第1の態様についての実施例]

以下の実施例及び比較例において用いた各種の成分は以下の通りである。

[0130] (オレフィン系ランダム共重合体)

(1) 特定の官能基含有共重合体(A-1):

エチレンに由来する構造単位の含量が73.7モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が24.6モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含量が1.4モル%、8-メチル-8-カルボキシ-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンに由来する構造単位の含量が0.3モル%で、重量平均分子量(Mw)が 15.6×10^4 である特定の官能基含有共重合体。

[0131] (2) 特定の官能基含有共重合体(A-2):

エチレンに由来する構造単位の含量が73.5モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が24.9モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含量が1.4モル%、8-メチル-8-カルボキシ-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-

ドデセンに由来する構造単位の含量が0.2モル%で、重量平均分子量(Mw)が 17.2×10^4 である特定の官能基含有共重合体。

[0132] (3) 特定の官能基含有共重合体(A-3):

エチレンに由来する構造単位の含量が73.3モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が25.2モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含量が1.4モル%、8-メチル-8-カルボキシ-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンに由来する構造単位の含量が0.1モル%で、重量平均分子量(Mw)が 17.4×10^4 である特定の官能基含有共重合体。

[0133] (特定の金属化合物粒子)

(1) 金属化合物粒子(B-1) [本発明用]:

高級脂肪酸によって表面処理された、平均粒子径が0.7 μ mの水酸化マグネシウム粒子(協和化学社製, 品名「キスマ5N」)。

[0134] (2) 金属化合物粒子(B-2) [本発明用]:

平均粒子径が0.7 μ mの酸化亜鉛粒子(堺化学工業社製, 品名「酸化亜鉛1種」)。

[0135] (3) 金属化合物粒子(B-3) [本発明用]:

平均粒子径が0.29 μ mの酸化亜鉛粒子(堺化学工業社製, 品名「微細酸化亜鉛」)。

[0136] (4) 金属化合物粒子(B-4) [本発明用]:

平均粒子径が0.01 μ mの酸化亜鉛粒子(堺化学工業社製, 品名「酸化亜鉛ナノファインW-1」)。

[0137] (5) 金属化合物粒子(B-5) [比較用]:

平均粒子径が6.1 μ mの水酸化カルシウム粒子(井上石灰工業社製, 品名「極微細水酸化カルシウム50」)。

[0138] (他の高分子化合物)

(1) 高分子化合物(C-1):

MFR(温度190°C、荷重2.16kg)が20g/10minである高密度ポリエチレン樹脂(日本ポリケム社製, 品名「ノバテックHD HJ490」)。

[0139] (2) 高分子化合物(C-2):

MFR(温度230℃、荷重2.16kg)が5g/10minであるポリプロピレン樹脂(日本ポリケム社製、品名「ノバテックPP MA4」)。

[0140] (3) 高分子化合物(C-3):

水添ジエン共重合体(JSR社製、品名「ダイナロン6200P」)。

[0141] (その他の添加剤)

活性剤(D-1):ステアリン酸マグネシウム。

活性剤(D-2):ステアリン酸亜鉛。

活性剤(D-3):ステアリン酸カルシウム。

老化防止剤(E-1):2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート(住友化学工業社製、品名「Sumilizer GS」)。

[0142] (実施例1)

特定の官能基含有共重合体(A-1)100質量部、金属化合物粒子(B-1)1質量部、活性剤(D-1)4.5質量部及び老化防止剤0.2質量部を、それぞれ230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした(ずり速度200s⁻¹)。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)によって、ペレット化したアイオノマーを得た。得られたアイオノマーのペレットを、電熱加圧プレス成形機(関西ロール社製)によって、金型温度が180℃、加圧加熱時間が10分間、加圧冷却時間が5分間の条件でプレス成形することにより、12cm×12cm×0.2cmの成形シートを得た。

[0143] また、得られたアイオノマー及び特定の官能基含有共重合体(A-1)の各々について、堀場製作所社製のフーリエ変換赤外分光光度計「FT-720」を用いて赤外分光分析を行ったところ、得られたアイオノマーでは、特定の官能基含有共重合体(A-1)で検出された1700cm⁻¹における-COOHによるピークが消失し、1500~1600cm⁻¹において-COOMgによるピークが発現していることが確認された。

[0144] (アイオノマーの評価)

得られたアイオノマーについて、流動性の指標として、温度230℃、荷重10kgの条

件でメルトフローレート(MFR)を測定した。結果を下記表1に示す。

[0145] また、得られたアイオノマーの成形シートを用いて、柔軟性の指標としてデュロメータA硬度、ゴム弾性の指標として永久伸び、機械的強度として引張破断強度及び引張破断伸び、光沢性、耐摩耗性並びに比重を下記方法により測定すると共に、下記の耐傷付性試験1及び耐傷付性試験2を行った。結果を表1に示す。

[0146] (1) 硬度(デュロメータA硬度): JIS-K6253に準拠して測定した。

(2) 永久伸び: JIS-K6262に準拠して測定した。

(3) 引張破断強度及び引張破断伸び: JIS-K6251に準拠して測定した。

(4) 光沢性: 村上色彩研究所製の光沢計「GM-26」を用い、入射角60度の条件で光沢度を測定した。

(5) 耐摩耗性: JIS-K6264に準拠してDIN摩耗試験を行い、摩耗容積及び摩耗抵抗指数を測定した。

(6) 比重: JIS-K7112に準拠して測定した。

(7) 耐傷付性試験1: 東洋精機製作所社製のテーバースクラッチテスターを用い、10gの荷重を掛けた金属爪を成形シート表面上に走査させた。この操作を荷重を10gずつ増加させながら成形シートの表面に傷が付くまで繰り返し、当該成形シートの表面に傷が付いたときの荷重の値を記録した。この試験においては、記録された荷重の値が大きいもの程、耐傷付性に優れていることになる。

(8) 耐傷付性試験2: 親指の爪によって成形シートの表面を擦り、当該成形シートの表面を目視で観察し、傷が付いていないものを○、傷が付いているものを×として評価した。

[0147] (比較例1)

特定の官能基含有共重合体(A-1)100質量部及び老化防止剤0.2質量部を、それぞれ230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした(ずり速度 200s^{-1})。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)によってペレット化した。ペレット化された混練物を、実施例1と同様にしてプレス成形することにより、成形シートを作製し、その評価を行った。結果を表1に示す。

[0148] (実施例2〜7及び比較例2)

下記表1に示す配合割合に従って、各成分を230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした。その後、得られた熔融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)によって、ペレット化したアイオノマー又はアイオノマー組成物を得た。得られたアイオノマー又はアイオノマー組成物のペレットを、実施例1と同様にしてプレス成形することにより、成形シートを作製し、その評価を行った。結果を表1に示す。

[0149] [表1]

	実施例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2			
成分の配合割合（質量部）	特定の官能基含有共重合体（A-1）	100	100	100	100	—	—	100	100	100		
	特定の官能基含有共重合体（A-2）	—	—	—	—	100	—	—	—	—		
	特定の官能基含有共重合体（A-3）	—	—	—	—	—	100	—	—	—		
	金属化合物粒子（B-1）	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—		
	金属化合物粒子（B-2）	—	1.4	—	—	—	—	—	—	—		
	金属化合物粒子（B-3）	—	—	1.4	—	—	—	—	—	—		
	金属化合物粒子（B-4）	—	—	—	1.4	1.4	1.4	3.5	—	—		
	金属化合物粒子（B-5）	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2		
	高分子化合物（C-1）	—	—	—	—	—	—	25	—	—		
	高分子化合物（C-2）	—	—	—	—	—	—	25	—	—		
高分子化合物（C-3）	—	—	—	—	—	—	100	—	—			
活性剤（D-1）	4.5	—	—	—	—	—	—	—	—			
活性剤（D-2）	—	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	10	—	—			
活性剤（D-3）	—	—	—	—	—	—	—	—	4.7			
老化防止剤（E-1）	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
評価結果	MFR(230℃、10kg)	11	17	19	13	18	15	35	57	2		
	デュロメータA硬度	58	65	65	61	58	57	75	55	65		
	永久伸び [%]	12	10	9	9	10	11	12	9	12		
	引張破断強度 [MPa]	12	22	27	31	20	15	18	1.2	12		
	引張破断伸び [%]	910	680	650	700	840	950	810	1470	860		
	光沢性	40	72	75	78	73	75	74	24	44		
	耐摩耗性	0.048	0.0347	0.033	0.037	0.048	0.054	0.86	0.406	0.113		
	摩耗容積 [cm ³]	67	29	28	52	67	75	119	343	95		
	摩耗抵抗指数 [%]	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9		
	比重	330	270	360	440	220	180	210	30	50		
耐傷付性試験1	○	○	○	○	○	○	○	○	×			
耐傷付性試験2	○	○	○	○	○	○	○	○	×			

[0150] 表1の結果から明らかなように、実施例1〜7に係るアイオノマー又はその組成物は

、機械的強度、耐傷付性、光沢性、ゴム弾性及び耐摩耗性のいずれにおいても優れたものであることが理解される。これに対して、比較例1においては、金属イオンにより架橋されていない共重合体であるため、機械的強度、ゴム弾性、耐傷付性及び耐摩耗性が低いものであった。また、比較例2においては、使用した金属化合物粒子の平均粒子径が $6.1\mu\text{m}$ であるため、耐傷付性が低いものであった。

[0151] [本発明のアイオノマーの第2の態様についての実施例]

以下の実施例及び比較例において用いた各種の成分は以下の通りである。

[0152] (オレフィン系ランダム共重合体(F))

十分に窒素置換した300mL三口フラスコ内に、4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸32. 8g(150mmol)、乾燥テトラヒドロフラン200mL及び乾燥ピリジン13. 1g(165mmol)を入れ、この反応系に、温度0℃にてトリエチルクロロシラン24. 9g(165mmol)をゆっくり滴下し、滴下終了後、室温にて5時間攪拌した。次いで、反応液をろ過し、ろ液を濃縮した後、n-ヘキサン100mlを加えて1時間攪拌し、その後、この溶液をろ過した。次いで、ろ液を濃縮し、143〜147℃、1. 5mmHgの条件で減圧蒸留することにより、4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリルを得た。

[0153] 窒素置換した2Lセパラブルフラスコ内に、溶媒としてヘキサン1000mLと、4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリルの1. 0mol/Lヘキサン溶液3. 5mLと、5-エチリデン-2-ノルボルネン2mlとを入れ、20℃にてエチレン(供給量:5. 0L/min.)/プロピレン(供給量:4. 5L/min.)/水素(供給量:0. 6L/min.)混合ガスを連続的に供給し、5分後に2Lセパラブルフラスコ内にVOCl₃の0. 32mol/Lヘキサン溶液3. 66mLを加え、更に5分後に2Lセパラブルフラスコ内にAl₂(C₂H₅)₃Cl₃の0. 41mol/Lヘキサン溶液20. 7mLを添加し、単量体の付加重合処理を開始した。25℃で10分間の条件で付加重合処理を行った後、反応系に酢酸4. 8mLを加えて重合反応を停止した。

[0154] 得られた重合溶液を水500mLで洗浄した後、多量のメタノール中に注ぐことにより、共重合体を析出させ、これを真空乾燥することにより、白色のオレフィン系ランダム共重合体(F)21. 1gを得た。

[0155] このオレフィン系ランダム共重合体を分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合が73.18モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合が25.50モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含有割合が0.94モル%、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリルに由来する構造単位の含有割合が0.38モル%であった。また、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は 25.5×10^4 であった。得られたオレフィン系ランダム共重合体の赤外吸収スペクトルを図1に示す。

[0156] (オレフィン系ランダム共重合体(G))

4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリルを、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸tert-ブチルジメチルシリルに代えた以外は、上記オレフィン系ランダム共重合体(F)の場合と同様にして、白色のオレフィン系ランダム共重合体(G)17.7gを得た。

[0157] このオレフィン系ランダム共重合体を分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合が74.36モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合が22.95モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含有割合が2.30モル%、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸tert-ブチルジメチルシリルに由来する構造単位の含有割合が0.39モル%であった。また、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は 22.2×10^4 であった。

[0158] (金属化合物)

金属化合物:酸化亜鉛(堺化学工業社製, 商品名「ナノファインW-1」、平均粒子径0.01 μm)

[0159] (添加剤)

活性剤:ステアリン酸亜鉛(堺化学工業社製, 商品名「SZ-2000」)

老化防止剤:2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート(住友化学工業社製, 商品名「Sumilizer GS」)

耐候剤:ヒンダードアミン系耐候剤(旭電化工業社製, 商品名「アデカスタブLA-502」)

顔料:カーボンブラック40質量%含有のポリエチレン系マスターバッチ(大日本インキ化学工業社製, 商品名「ペオニーブラックF-30940MM」)

[0160] (実施例8)

オレフィン系ランダム共重合体(F)(ポリマー(F))100質量部、金属化合物1.4質量部、活性剤4.8質量部、老化防止剤0.2質量部、耐候剤0.3質量部及び顔料1.25質量部を、それぞれ230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした(ずり速度 200s^{-1})。その後、得られた溶融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)によって、ペレット化したアイオノマーを得た。得られたアイオノマーのペレットを、電熱加圧プレス成形機(関西ロール社製)によって、金型温度が180℃、加圧加熱時間が10分間、加圧冷却時間が5分間の条件でプレス成形することにより、12cm×12cm×0.2cmの成形シートを得た。

[0161] (アイオノマーの評価)

得られたアイオノマーについて、流動性の指標として、JIS K7210に準拠し、温度230℃、荷重10kgの条件でメルトフローレート(MFR)を測定した。結果を下記表2に示す。また、得られたアイオノマーの成形シートを用いて、柔軟性の指標としてデュロメータA硬度、ゴム弾性の指標として永久伸び、機械的強度として引張破断強度及び引張破断伸び、耐摩耗性並びに比重を下記方法により測定すると共に、下記の耐傷付性試験1及び耐傷付性試験2を行った。結果を表2に示す。

[0162] (1) 硬度(デュロメータA硬度):JIS-K6253に準拠して測定した。

(2) 永久伸び:JIS-K6262に準拠して測定した。

(3) 引張破断強度及び引張破断伸び:JIS-K6251に準拠して測定した。

(4) 耐摩耗性:JIS-K6264に準拠してDIN摩耗試験を行い、摩耗容積及び摩耗抵抗指数を測定した。

(5) 比重:JIS-K7112に準拠して測定した。

(6) 耐傷付性試験1:東洋精機製作所社製のテーバースクラッチテスターを用い、10

gの荷重を掛けた金属爪を成形シート表面上に走査させた。この操作を荷重を10gずつ増加させながら成形シートの表面に傷が付くまで繰り返し、当該成形シートの表面に傷が付いたときの荷重の値を記録した。この試験においては、記録された荷重の値が大きいもの程、耐傷付性に優れていることになる。

(7) 耐傷付性試験2: 親指の爪によって成形シートの表面を擦り、その傷付き度合いを下記の基準に従い目視により判定した(1及び2が合格水準である。)。

1; 全く傷が付かない、2; うっすらと傷が付くが直ちに復元して傷がなくなる、3; うっすらと傷が付く、4; 深い傷が付く。

[0163] (実施例9)

オレフィン系ランダム共重合体(F)の代わりにオレフィン系ランダム共重合体(G) (ポリマー(G))を使用した以外は、実施例8の場合と同様にして、ペレット化したアイオノマーを製造し、アイオノマーの成形シートを作製した。得られたアイオノマー及びその成形シートについて、上記アイオノマーの評価を行った。結果を表2に示す。

[0164] (比較例3)

金属化合物及び活性剤を使用しなかった以外は、実施例9の場合と同様にして、ペレット化したオレフィン系熱可塑性エラストマーを製造し、オレフィン系熱可塑性エラストマーの成形シートを作製した。得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー及びその成形シートについて、上記アイオノマーの評価を行った。結果を表2に示す。

[0165] [表2]

	実施例8	実施例9	比較例3
ポリマー(F)	100	—	—
ポリマー(G)	—	100	100
金属化合物	1.4	1.4	0
活性剤	4.8	4.8	0
老化防止剤	0.2	0.2	0.2
耐候剤	0.3	0.3	0.3
顔料	1.25	1.25	1.25
MFR(230°C、10kg) [g/10min]	21	14	30
硬度(デュロメータA硬度)	61	64	61
引張破断強度 [MPa]	9.6	10.4	4.5
引張破断伸度 [%]	780	650	1130
永久伸び [%]	10	9	15
摩耗容積 [cm ³]	0.048	0.03	0.186
摩耗抵抗指数 [%]	40	25	154
耐傷付性試験1	500g以上	500g以上	60g
耐傷付性試験2	1	1	4
比重	0.9	0.9	0.9

[0166] 表2より、実施例8、9によるアイオノマーは、いずれもゴム弾性、柔軟性、成形加工性(流動性)、機械的特性、耐摩耗性及び耐傷付性に優れたものであることが分かる。一方、比較例3によるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、金属化合物及び活性剤が添加されていないため、特に引張破断強度が低く、耐摩耗性及び耐傷付性に劣るという問題があることが分かる。

産業上の利用可能性

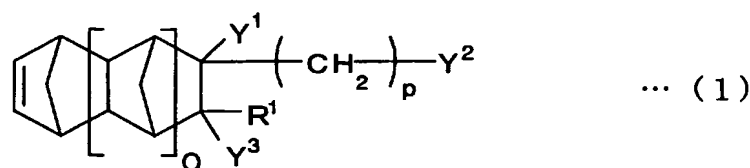
[0167] 本発明のアイオノマーは、優れたゴム弾性、柔軟性、成形加工性、耐傷付性及び耐摩耗性を有するアイオノマーを含有してなることから、自動車部品等の各種成形品分野において、金属部品の代替材料、RIMウレタン部品の代替材料、加硫ゴムの代替材料、軟質ポリ塩化ビニルの代替材料等として利用することができる。具体的には、自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックス等の内外装表皮材、ウェザーストリップ等、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材及び内外装表皮材等、土

木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材等、一般機械・装置用のシール材等、弱電部品のパッキン、表皮、あるいはハウジング等、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品等の一般加工品、半導体研磨用のCMPパッド、電子部品用各種フィルム(保護フィルム、衝撃吸収フィルム、偏光フィルム、特定波長吸収フィルムなど)、半導体装置及び液晶表示装置等のフラットパネルディスプレイ(FPD)の製造工程で使用される保護フィルムにも幅広く利用することができる。そして、本発明のアイオノマーの製造方法は、上記本発明のアイオノマーを効率的に製造することができる。

請求の範囲

- [1] 平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の金属化合物粒子と、官能基を有するポリマーとを反応させることによって得られるアイオノマー。
- [2] 前記金属化合物粒子の割合が、前記官能基を有するポリマー100質量部に対して0.01～10質量部である請求項1に記載のアイオノマー。
- [3] 前記金属化合物粒子における金属成分が、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、亜鉛及びアルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属からなる請求項1又は2に記載のアイオノマー。
- [4] 前記金属化合物粒子が酸化亜鉛よりなる請求項1又は2に記載のアイオノマー。
- [5] 前記官能基を有するポリマーが、エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、及び必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなるオレフィン系ランダム共重合体である請求項1～4のいずれかに記載のアイオノマー。
- [6] 前記官能基を有する不飽和単量体における当該官能基が、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基又はスルホン酸基である請求項5に記載のアイオノマー。
- [7] 前記官能基を有する不飽和単量体が、下記一般式(1)で表される官能性環状化合物である請求項5に記載のアイオノマー。

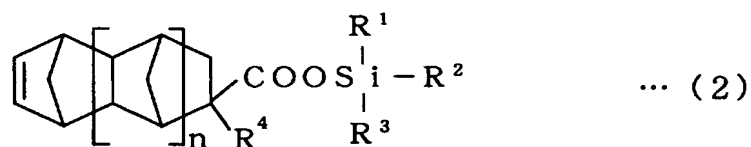
[化1]



(一般式(1)において、 R^1 は、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を示し、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基又は $-C(OOH)$ を示し、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 のうち少なくとも1つは $-COOH$ であり、また、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 のうち2つ以上が $-COOH$ である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物($-CO-(O)-CO-$)であってもよい。 o は0～2の整数であり、 p は0～5の整数である。)

- [8] 前記オレフィン系ランダム共重合体は、エチレン35～94.99モル%、炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、前記一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%、及び非共役ジエン0～10モル%が共重合されてなる請求項5に記載のアイオノマー。
- [9] 平均粒子径が1 μ m以下の金属化合物粒子の存在下に、官能基を有するポリマーを熱処理又は動的熱処理する工程を有するアイオノマーの製造方法。
- [10] 請求項1～8のいずれかに記載のアイオノマーを含有する成形材料が、射出成形法、押出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法、カレンダー成形法、トランスファー成形法、溶剤キャスト成形法及びプレス成形法から選ばれた成形法によって成形されてなる成形品。
- [11] エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、及び下記一般式(2)で表される官能性環状化合物を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物とを、動的熱処理するアイオノマーの製造方法。

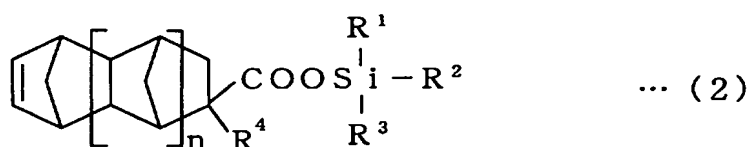
[化2]



(一般式(2)において、nは0又は1であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。)

- [12] 前記一般式(2)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 が、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基である請求項11に記載のアイオノマーの製造方法。
- [13] 前記一般式(2)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 の全てがエチル基、又は R^1 、 R^2 及び R^3 の中の1つが t -ブチル基で2つがメチル基である請求項11又は12に記載のアイオノマーの製造方法。
- [14] 前記一般式(2)において、 R^4 がメチル基である請求項11～13のいずれかに記載のアイオノマーの製造方法。

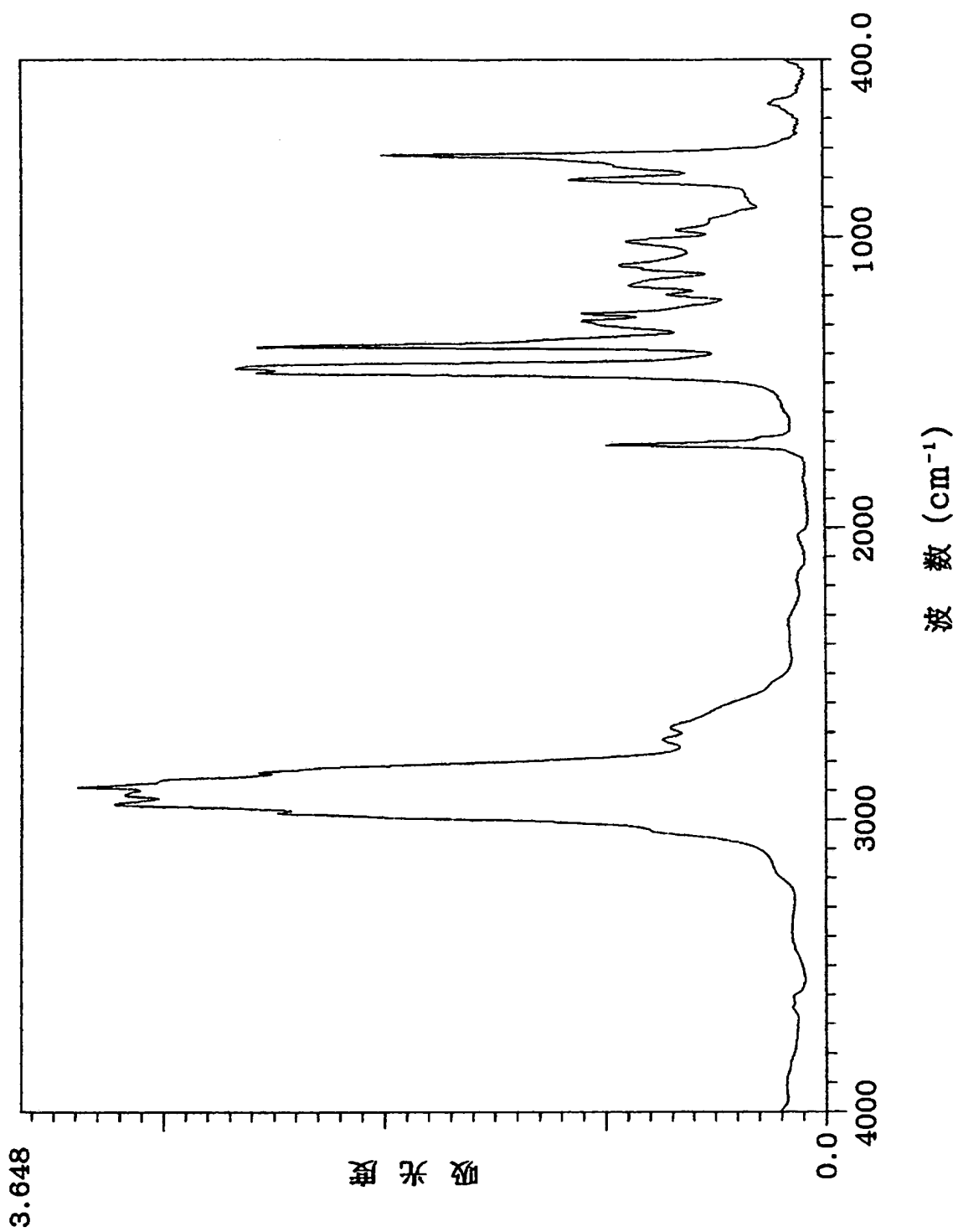
- [15] 前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン35～94.99モル%、前記炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、及び前記一般式(2)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%を共重合して生成させ、
- 前記オレフィン系ランダム共重合体100質量部と、前記金属化合物0.1～20質量部とを、温度120～350℃、ずり速度10～2000/secの条件で動的熱処理する請求項11～14のいずれかに記載のアイオノマーの製造方法。
- [16] 前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン、前記 α -オレフィン及び前記一般式(2)で表される官能性環状化合物に加えて、更に非共役ジエンを共重合して生成させる請求項11～15のいずれかに記載のアイオノマーの製造方法。
- [17] 前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン、前記 α -オレフィン及び前記一般式(2)で表される官能性環状化合物に加えて、更に非共役ジエン10モル%以下を共重合して生成させる請求項16に記載のアイオノマーの製造方法。
- [18] 前記金属化合物が、金属酸化物又は金属水酸化物である請求項11～17のいずれかに記載のアイオノマーの製造方法。
- [19] 請求項11～18のいずれかに記載のアイオノマーの製造方法により得られたアイオノマー。
- [20] エチレン35～94.99モル%、炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、下記一般式(2)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%、及び非共役ジエン0～10モル%を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体100質量部と、金属化合物0.1～20質量部と、熱可塑性樹脂及びゴムから選ばれた高分子化合物300質量部以下及び/又は軟化剤100質量部以下とを、温度120～350℃、ずり速度10～2000/secの条件で動的熱処理するアイオノマー組成物の製造方法。
- [化3]



(一般式(2)において、 n は0又は1であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。)

- [21] 請求項20に記載のアイオノマー組成物の製造方法により得られたアイオノマー組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/42, C08F210/16, C08F220/26// (C08F210:16, C08F232:08)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/00-50, C08F210/16, C08F23/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-323010 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; Par. No. [0033]; examples 1 to 7 (Family: none)	1-6, 9, 10
A	JP 56-120753 A (Asahi Kasei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 September, 1981 (22.09.81), Claims (Family: none)	1-21
A	JP 7-505421 A (Henkel KGaA), 15 June, 1995 (15.06.95), Claims & WO 2003/20114 A1	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January, 2005 (18.01.05)Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015596

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-62028 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.95), Par. No. [0007] (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08F8/42、C08F210/16、C08F220/26// (C08F210:16, C08F232:08)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08F8/00-50、C08F210/16、C08F23/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-323010 A (凸版印刷株式会社) 1999. 11. 26、特許請求の範囲、【0033】、実施例1-7 (ファミリーなし)	1-6、9、10
A	J P 56-120753 A (旭化成化学工業株式会社) 1981. 09. 22、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21
A	J P 7-505421 A (ヘンケル・コンディットゲゼルシャ	1-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 01. 2005

国際調査報告の発送日

15. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J'P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	フト・アウフ・アクチェン) 、1995. 06. 15、特許請求の 範囲 & WO 2003/20114 A1 JP 7-62028 A (日本合成ゴム株式会社) 1995. 03. 07、【0007】 (ファミリーなし)	1-21